Elektronenbandenspektren von drei-atomigen linear-unsymmetrischen Molekülen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

Paul Müller

aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie., A. G.
1942

Elektronenbandenspektren von drei-atomigen linear-unsymmetrischen Molekülen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

Paul Müller

aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie., A. G.
1942

Genehmigt von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren A. Hagenbach und M. Wehrli.

Basel, den 11. Dezember 1941.

Prof. W. Kuhn.
Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica Physica Acta, XV. Jahrgang, Nr. 3, 1942.

Elektronenbandenspektren von drei-atomigen linear-unsymmetrischen Molekülen[1])

von **Paul Müller.**

Inhalt: Ausgehend von der Tatsache, dass die linearen symmetrischen Quecksilberhalogenide HgX_2 (X = Cl, Br, J) im Schumanngebiet gut ausgebildete Elektronenbandensysteme aufweisen, werden mit einem 1-m-Vakuumgitterspektrographen die Dämpfe der Substanzen HgXY untersucht. Dabei ergeben sich drei neue, einfach gebaute Bandensysteme, die eindeutig den in Dampfform noch unbekannten Molekülen HgClBr, HgBrJ und HgClJ zugeordnet werden können.

Diese Mischmoleküle sind linear und *unsymmetrisch*, es werden deshalb die Eigenschaften der Bandensysteme solcher Moleküle näher diskutiert. Für die obigen Moleküle ergibt sich, dass sie sich in Bezug auf ihre Bandenspektren noch sehr ähnlich wie die symmetrischen Moleküle verhalten. Bei HgClBr und HgBrJ gehören alle beobachteten Banden zu Übergängen zwischen Energiezuständen, bei denen lediglich die Gegentaktschwingungen ω_1 (o→ o→ ←o) angeregt sind. Nur HgClJ ist unsymmetrisch genug, so dass es die typischen Eigenschaften der unsymmetrischen Moleküle aufweist, nämlich das Auftreten von Banden, deren zugehörige Energiezustände auch die Gleichtaktschwingung ω_2(←o o→ ←o) enthalten. Die von der Theorie geforderte Auswahlregel, die im Grenzfalle symmetrischer Moleküle verlangt, dass die Quantenzahlen der Gleichtaktschwingungen ω_2 nur um gerade Zahlen springen dürfen, ist dabei experimentell noch deutlich feststellbar.

Beobachtete und berechnete Ergebnisse.

Molekül	Schwingungsfrequenzen in cm^{-1}						Nullbande der Systeme in ÅE
	angeregter Zustand		Grundzustand				
	ω_1 beob.	ω_2 beob.	ω_1 ber.	ω_1 beob.	ω_2 ber.	ω_2 beob.	beob.
HgClBr	156	—	260	270	403	(390)	1784,7
HgBrJ	155	—	179	195	285	—	1806,7
HgClJ	170	390	192	204	400	408	1781,3

Die für den Grundzustand berechneten Werte von ω_1 und ω_2 wurden unter Zugrundelegung des Valenzkraftsystems aus den bekannten Grundfrequenzen bzw. Bindungskonstanten der symmetrischen Quecksilberhalogenide berechnet. Die Übereinstimmung mit den beobachteten Daten bestätigt die Gültigkeit des Valenzkraftsystems.

[1]) Ein kurzer Bericht über einen Teil dieser Arbeit ist in Helv. Phys. Acta **14**, 134, 1941 erschienen.

§ 1. Einleitung.

Die Elektronenbandenspektren der linearen 3-atomigen Moleküle bilden zwei Gruppen, indem die Träger der Spektren entweder symmetrisch oder unsymmetrisch sein können. Über das Verhalten der ersten Gruppe ist schon ziemlich viel bekannt. So haben kürzlich WEHRLI[1]) und SPONER & TELLER[2]) die Schwingungsstruktur der Bandensysteme von $HgCl_2$ und $HgBr_2$ vollständig analysiert und dabei die theoretischen Erwartungen weitgehend bestätigt. Dagegen weiss man bedeutend weniger über die zweite Gruppe von Spektren, die zu unsymmetrischen Molekülen gehören. Experimentell sind bei COS, HCN und NNO[2]) Bandensysteme festgestellt worden. Dabei wird pro System meistens nur eine einzige Schwingungsstufe als häufig vorkommende Wellenzahldifferenz angeführt, deren Deutung wenig gesichert ist. Das bisherige Versuchsmaterial scheint zu einer ausführlichen Analyse eines Spektrums von linear-unsymmetrischen Molekülen nicht auszureichen. Es sind deshalb auch die theoretisch erwarteten, typischen Eigenschaften dieser Gruppe von Bandenspektren noch nicht näher diskutiert worden.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit soll deshalb die Untersuchung von Elektronenbandenspektren unsymmetrischer Moleküle sein. Ausgehend von den Quecksilberhalogeniden HgX_2 (X = Cl, Br oder J), die nach WEHRLI[1]) sehr gut ausgebildete Bandensysteme aufweisen, schien es lohnend, nach den Spektren der gemischten Derivate oder kurz der *unsymmetrischen Mischmoleküle* $HgXY$ (X, Y = Halogen) zu suchen. Wegen der Linearität der Moleküle HgX_2 kann man bei Gültigkeit des Valenzkraftsystems erwarten, dass die Mischmoleküle ebenfalls linear und im Dampfe stabil sind. DELWAULLE und FRANÇOIS[3]) haben an gemischten alkoholischen Lösungen von $HgCl_2$ und $HgBr_2$, sowie von $HgBr_2$ und HgJ_2 neue Ramanlinien festgestellt, die sie den Mischmolekülen HgClBr und HgBrJ zuordnen; die Existenz dieser Moleküle ist damit sehr wahrscheinlich gemacht. Die Schwingungsfrequenzen der Mischmoleküle HgXY lassen sich aus den Daten der Moleküle HgX_2 berechnen, falls das Valenzkraftsystem gilt, dessen Gültigkeit damit einer weiteren Prüfung unterzogen werden kann.

---

[1]) M. WEHRLI, Helv. Phys. Acta **11**, 339, 1938 und **13**, 153, 1940.

[2]) H. SPONER und E. TELLER, Rev. Modern Phys. **13**, 76, 1941 (Electronic Spectra of Polyatomic Molecules). Zusammenfassender Bericht.

[3]) M. DELWAULLE, C. R. **206**, 1965, 1938 und **208**, 999, 1939; F. FRANÇOIS, C. R. **207**, 425, 1938.

§ 2. Die Herstellung der Substanzen HgClJ, HgClBr und HgBrJ.

In seinem Handwörterbuch der Chemie führt FEHLING[1]) Herstellungsangaben von HgClJ und HgBrJ an, die von 1879 und 1869 datieren. Die Existenz der Substanz HgClJ scheint seither nicht mehr bestritten worden zu sein; dagegen verneinen REINDERS[2]), VAN NEST[3]) und VOURNAZOS[4]) die Verbindung HgBrJ. VAN NEST hält das vermutliche HgBrJ für einen Mischkristall aus $HgBr_2$ und HgJ_2. Untersuchungen mit Mischungen von $HgCl_2$ und $HgBr_2$ führen dagegen zum Ergebnis, dass eine Verbindung zwischen diesen Molekülen möglich ist. Zum gleichen Resultat gelangt LOSANO[5]), der eine sehr instabile Verbindung in festem Zustande vermutet. Die gegenteilige Ansicht vertreten HINTZ und JELLINEK[6]), auf Grund von Dampfdruckmessungen, und PELT und BOER[7]), die sich auf Untersuchungen über Lösungswärmen und Löslichkeit stützen. Das Vorhandensein der Substanzen HgBrJ und HgClBr scheint auf Grund all dieser Arbeiten sehr fragwürdig zu sein.

Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Substanzen wurden nach den von FEHLING (l. c.) zitierten Verfahren von der Aktiengesellschaft vorm. B. SIEGFRIED[8]) in Zofingen hergestellt, HgClJ nach KÖHLER[9]) durch Erhitzen eines Gemenges von $HgCl_2$ und HgJ_2 oder von Hg_2Cl_2 und J_2 im zugeschmolzenen Rohr auf 140—160° C und HgBrJ nach OPPENHEIM[10]) durch Einwirken von Jodallyl, Jodäthyl oder Jodamyl auf in Azeton gelöstes $HgBr_2$. HgClBr, von dem in FEHLING keine Herstellungsangaben vorhanden sind, wurde analog wie HgClJ gebildet. Alle drei Substanzen sind in ihren physikalischen Eigenschaften den symmetrischen Quecksilberhalogeniden sehr ähnlich. Ihre Schmelzpunkte liegen bei 153° für HgClJ, 229° für HgBrJ und 226° für HgClBr.

---

[1]) FEHLING, Handwörterbuch der Chemie, 1890, **5**, 1108 und 1116. GMEHLIN-KRAUT, Handbuch der anorganischen Chemie *V* **2**, 764, 806 und 808.

[2]) W. REINDERS, ZS. f. phys. Chem. **32**, 503, 1900.

[3]) J. VAN NEST, Beiträge zur Kenntnis der Quecksilberhalogenide, Diss. München 1909.

[4]) A. CH. VOURNAZOS, Journ. f. prakt. Chem., N. F. **136**, 41, 1933.

[5]) L. LOSANO, Gazz. chim. ital. **56**, 301, 1926.

[6]) H. HINTZ und K. JELLINEK, ZS. f. Elektrochem. **42**, 187, 1936.

[7]) A. J. VAN PELT und F. DE BOER, ZS. f. phys. Chem., A. **170**, 256, 1934.

[8]) Für die entgegenkommende, spezielle Herstellung möge hier allerbestens gedankt werden.

[9]) H. KÖHLER, Ber. dtsch. chem. Ges. **12**, 1188, 1879.

[10]) A. OPPENHEIM, Ber. dtsch. chem. Ges. **2**, 571, 1869.

§ 3. Apparatur und Versuchsmethodik.

1. Versuchsanordnung.

Es ist zu erwarten, dass die diskontinuierlichen Absorptionsspektren von HgClJ, HgClBr und HgBrJ, wie diejenigen der symmetrischen Quecksilberhalogenide, im Schumannultraviolett liegen. Für Vorversuche gelangt deshalb die bereits von Wehrli (l. c.) beschriebene Apparatur zur Verwendung. Das Ultraviolett-Kontinuum einer Wasserstofflampe wird dabei mit einer Flußspatlinse ins Innere eines Quarz-Absorptionsgefässes mit dünnen eingezogenen Fenstern, das sich im Innern eines Porzellanofens befindet, abgebildet. Mit einer zweiten Linse wird dieses Bild auf den Spalt eines 1-m-Vakuumgitterspektrographen projiziert. Der gesamte Strahlengang verläuft im Vakuum.

2. Versuchsanordnung.

In Fig. 1 ist der Absorptionsraum, der im Gegensatz zur 1. Anordnung mit Reinstickstoff gefüllt werden kann, dargestellt. Er ist gegen Wasserstofflampe und Spektrograph durch 2 Flussspatfenster F_1 und F_2 und nach aussen durch ein Pyrexrohr hochvakuumdicht abgeschlossen. Die Substanz befindet sich im Innern eines zweiten Pyrexrohres P. Der auswechselbare, im Maximum 30 cm lange elektrische Ofen umgibt das äussere Rohr, er kann

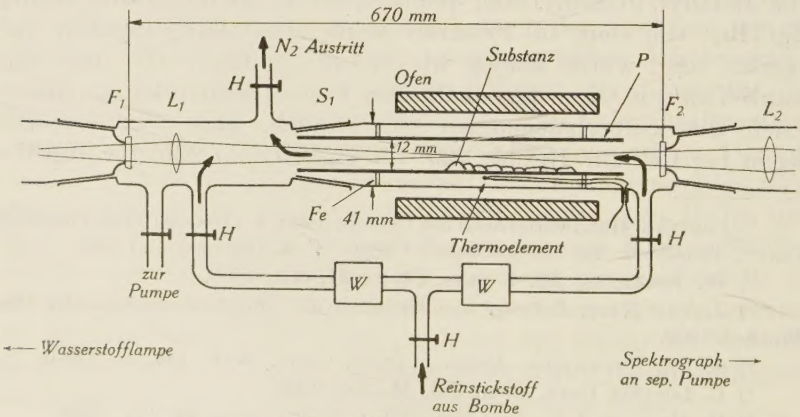

Fig. 1.

Absorptionsapparatur mit Stickstoffatmosphäre.

F_1, F_2 = Flußspatfenster; L_1, L_2 = von aussen vermittels Schliffen bewegliche Flußspatlinsen; W = Waschflaschen als Blasenzähler (H_2SO_4); H = Hahn; P = auswechselbares Pyrexrohr; S_1 = Pyrexschliff. Die Strömungsrichtung des Stickstoffs ist durch Pfeile gekennzeichnet.

seitlich frei verschoben werden. Ein eingebautes Nickel/Nickelchrom-Thermoelement ermöglicht die Temperaturmessung im Innern des Ofens[1]). Um das rasche Wegsublimieren der Substanz an die kalten Rohrteile zu verlangsamen, wird der Absorptionsraum von einem neutralen Füllgas mit Atmosphärendruck durchspült. Geeignete Strömungsrichtung von beiden Seiten nach der Mitte zu, verhindert das Beschlagen der Fenster mit Substanz. Als Füllgas dient Reinstickstoff[2]), welcher bei Atmosphärendruck oberhalb 1600 ÅE. nur unmerklich absorbiert.

Die Vorzüge der 2. Anordnung lassen sich wie folgt zusammenfassen: a) Die Schichtdicke des zu untersuchenden Dampfes kann leicht verändert werden, einmal durch die Substanzverteilung im Rohr, dann durch die Lage und Länge des Ofens. b) Die Öffnung des Strahlenbündels wird durch Vergrösserung der Schichtdicke nicht beeinträchtigt, so dass der Spektrograph immer voll ausgeleuchtet werden kann. c) Die Untersuchung von verschiedenen Substanzen ist mit wenig Zeitverlust durch Auswechseln des Pyrexrohres P möglich. d) Die Apparatur ist bei Benützung eines geeigneten Füllgases (He oder Ne) für das ganze Flussspatgebiet $\lambda \geqslant 1250$ ÅE. verwendbar.

Versuchsmethodik.

Durch den Schliff S_1 (Fig. 1) wird die Substanz zugleich mit dem Pyrexrohr P in die Apparatur eingeführt. Nach Kontrolle der Justierung, die leicht visuell möglich ist, wenn man das Gitter auf den sichtbaren Bereich einstellt, kann man mit dem Evakuieren des Spektrographen beginnen. Eine doppelstufige Pfeiffer-Ölpumpe (5 m³ pro Std.) erreicht das notwendige Vakuum von 0,1 mm in ca. 6 Minuten. In dieser Zeit wird der Absorptionsraum mit Stickstoff gefüllt. Wenigstens zweimal muss evakuiert und wieder mit Stickstoff gefüllt werden, wenn mit Sicherheit alle schädlichen Sauerstoffreste entfernt sein sollen. Während den Aufnahmen beträgt die Stickstoffströmung 2—3 Blasen pro Sekunde. Pro Platte[3]) werden zumeist 5—8 Spektren mit verschiedenen Substanztemperaturen aufgenommen, davon eines mit kalter Substanz, um die Durchlässigkeit der Fenster und Linsen zu kontrollieren. Die Belichtungszeiten betragen 5—10 Minuten bei einer Belastung der Wasserstofflampe mit 0,6 Ampère und einer Spaltöffnung von

[1]) Die Temperaturverteilung ist im mittleren Teil des Ofens bis auf einige Grad konstant. Es ist, wie speziell untersucht wurde, nicht notwendig, dass sich das Thermoelement unmittelbar bei der Substanz befindet (Fig. 1).

[2]) Der in der Glühlampenindustrie verwendete Stickstoff.

[3]) Schumannplatten von A. Hilger Ltd., London.

0,03 mm. Inklusive Vorarbeiten benötigt eine derartige Aufnahme ca. 4 Stunden. Zur Ausmessung der Platten dient ein Töpfer'sches Messmikroskop. Als Bezugslinien werden die unterhalb 1650 ÅE. liegenden H_2-Emissionslinien der Wasserstofflampe und die auf allen Platten erscheinende sehr scharfe Quecksilber-Resonanz-Absorptionslinie bei 1849,7 ÅE. verwendet. Die Messgenauigkeit beträgt für scharfe Kanten $\pm$ 0,1 ÅE. bis $\pm$ 0,2 ÅE.

§ 4. Experimentelle Ergebnisse.

HgClBr: Das Bandenspektrum dieses Moleküls ist in Fig. 2 abgebildet. Es erstreckt sich von 1750 ÅE bis 1825 ÅE, liegt also zwischen den Spektren von $HgCl_2$ und $HgBr_2$. Seine Struktur ist einfach, und man erkennt sofort die Ähnlichkeit mit dem Spektrum eines 2-atomigen Moleküls. Alle Banden, ausser denjenigen am langwelligen und kurzwelligen Rand des Spektrums, sind deutlich rot abschattiert und zum Teil scharf. Die Intensivsten von ihnen erscheinen bereits zwischen 50 und 60° C. Mit zunehmender Temperatur werden sie breiter, besonders auf der langwelligen Seite. Zugleich mit dem Spektrum von HgClBr erscheinen ausser der Quecksilber-Resonanzlinie 1849,7 ÅE die bekannten Bandensysteme von $HgCl_2$ und $HgBr_2$. In Fig. 2 ist die oberhalb 130° stark verbreiterte Hg-Resonanzlinie besonders auffallend. Diese vermehrte Absorption kann verstanden werden, wenn bei höhern Temperaturen aus der Substanz Quecksilber frei wird, so dass der Hg-Dampfdruck relativ gross wird. Dies ist der Fall, wenn die Ausgangssubstanz als Beimengung Hg_2Cl_2 enthält, dessen Dampf nach Fr. Gucker und R. Munch[1]) aus Hg und $HgCl_2$ besteht.

HgClJ: Das in Fig. 3 reproduzierte Spektrum dieses Moleküls liegt im Gebiet von 1750 ÅE bis 1840 ÅE, also wiederum zwischen denjenigen von $HgCl_2$ und HgJ_2. Das Spektrum erscheint bereits wenig oberhalb 40° C. Obwohl seine Struktur wesentlich komplizierter ist als diejenige des HgClBr-Spektrums, erkennt man doch weitgehende Übereinstimmung im Charakter der beiden Spektren. Auch die HgClJ-Banden sind, abgesehen von denjenigen am langwelligen und kurzwelligen Rand des Spektrums, rot abschattiert. Bei Temperatur- und damit auch bei Druckzunahme werden sie intensiver, und auf der langwelligen Seite erscheinen neue Banden. Bei 120° schliesslich bilden die intensivsten Banden ein Kontinuum,

[1]) Nach Fr. Gucker und R. Munch (Journ. Amer. Chem. Soc. **59**, 1275, 1937) besteht der Dampf von nicht sorgfältig getrocknetem Hg_2Cl_2 aus Hg und $HgCl_2$. Die Zersetzung ist bereits bei 100° vollkommen.

welches sich bei weiterer Temperaturerhöhung gegen Rot verbreitert und immer mehr von den sehr schwachen langwelligen Banden zudeckt. Versuche mit überhitzten Dämpfen ergaben keine bessern Resultate. Die Aufnahmen enthalten neben dem Spektrum von HgClJ noch dasjenige von $HgCl_2$, ferner die Quecksilber-Resonanzlinie 1849,7 ÅE und eine weitere Linie bei 1782,8 ÅE, die der Lage nach mit der Resonanzlinie des Jodatoms übereinstimmt.

HgBrJ: Das oberhalb 40° C erkennbare Spektrum von HgBrJ besteht aus 15 Banden und liegt im Gebiet von 1750 ÅE bis 1815 ÅE. Fast alle sind diffus und ohne erkennbare Abschattierung, einige jedoch sind deutlich rot abschattiert und scharf. In erster Annäherung besteht das Spektrum aus einer Bandenserie mit konstanter Wellenzahldifferenz. Gegen die kurzwellige Seite schliesst sich ein schwaches Kontinuum an, welches bei Temperaturerhöhung stärker wird und sich gegen Rot verschiebt. Neben dem Spektrum von HgBrJ ist auf den Platten dasjenige von $HgBr_2$ sehr schwach bemerkbar. An Atomlinien erkennt man die Quecksilber-Resonanzlinie bei 1849,7 ÅE, die Jod-Resonanzlinie bei 1782,8 ÅE und bei 1755,9 ÅE eine weitere Linie, die nach den Wellenlängentabellen von Kayser-Ritschl mit einer HgII-Linie übereinstimmt. Im Gebiet zwischen 1650 ÅE und 1720 ÅE erscheint noch ein zweites Bandensystem, dessen Banden sehr unscharf und breit sind. Sie lassen sich schwer ausmessen, weil sie zum Teil in das Viellinienspektrum des Wasserstoffs fallen. Eine Ähnlichkeit mit den kurzwelligen Banden des HgBrJ-Spektrums ist trotzdem nicht zu verkennen; ob jedoch die beiden Spektren zum gleichen System gehören, kann nicht entschieden werden (in § 6 wird nur das erste, langwellige System diskutiert).

Gemeinsame Ergebnisse: Die Spektren der drei Mischmoleküle HgClBr, HgClJ und HgBrJ haben verwandten Charakter und die Ähnlichkeit mit denjenigen der drei symmetrischen Quecksilber-Halogenide ist sehr deutlich. Besonders gut kann dies beim Spektrum von HgClBr beobachtet werden, weil hier zugleich die Systeme von $HgCl_2$ und $HgBr_2$ erscheinen. Das erstere stellt hier sowohl in bezug auf die Spektrallage, wie auch im Charakter der Banden ein Mittel zwischen den beiden letztgenannten dar. Das Auftreten der symmetrischen HgX_2-Systeme[1]) kann trotz sorgfältigster Hochvakuumdestillation der Substanzen nicht verhindert werden, wirkt sich aber nicht störend aus, weil wenig Überlagerungen auftreten.

[1]) Das Spektrum von HgJ_2 erscheint auf keiner Aufnahme; dies ist zu erwarten, weil bei den verwendeten Temperaturen der Dampfdruck von HgJ_2 noch zu gering ist, um eine Absorption hervorzurufen.

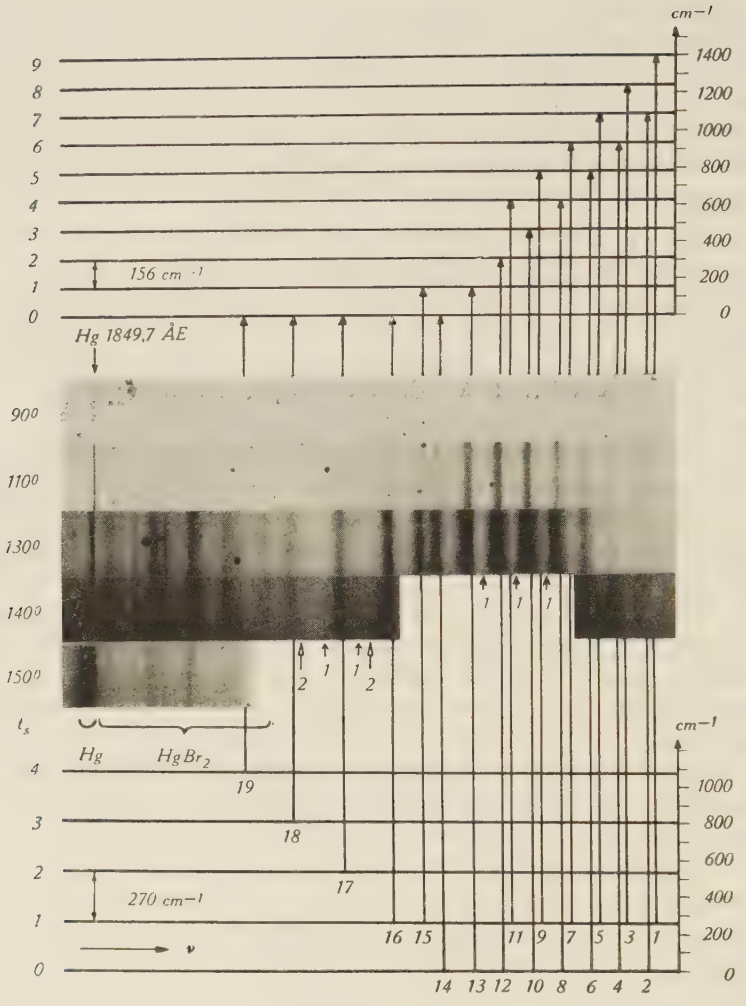

Fig. 2.

Bandensystem von HgClBr im Schumanngebiet mit zugehörigem Termschema.

t_s = Substanztemperatur in °C. ↑ ↑ siehe Bemerkung im Text §6.

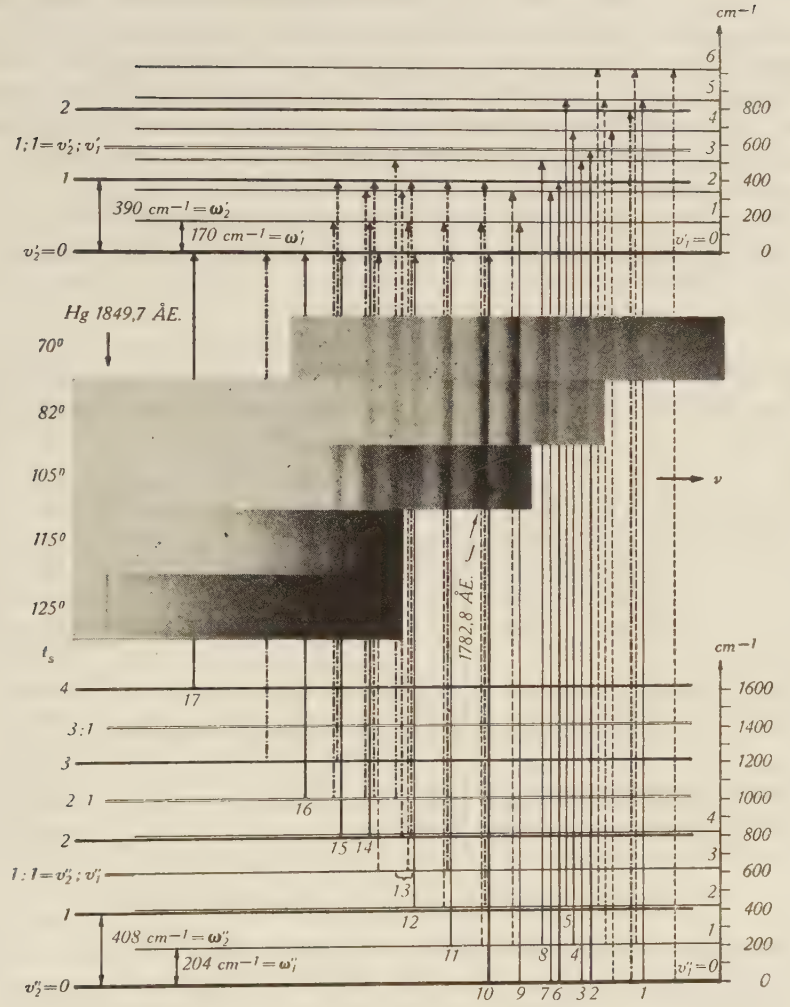

Fig. 3.

Bandensystem von HgClJ im Schumanngebiet mit zugehörigem Termschema.

Energieniveaux:

——— Gegentaktschwingung ω_1 Quantenzahlen v_1' und v_1''.
——— Gleichtaktschwingung ω_2 Quantenzahlen v_2' und v_2''.
═══ Kombinationen von ω_1 und ω_2.

Übergänge:

——— beobachtete Bande
– – – – verdeckte oder unsicher beobachtete Bande } ω_1 Schwingung.
——— beobachtete Bande
–·–·–·– verdeckte oder unsicher beobachtete Bande } ω_2 Schwingung u. Kombinationen.

t_s = Substanztemperatur in °C. J = Jodresonanzlinie (Aufnahme 82°).

Während den Absorptionsaufnahmen beobachtet man im Dampfe aller drei Substanzen je eine starke typische Fluoreszenz. Visuelle Beobachtung mit dem Spektroskop ergibt, dass die Fluoreszenz bei X—Hg—Y aus den beiden langwelligsten Systemen der von WIELAND[1]) untersuchten Bandenspektren von Hg—X und Hg—Y besteht. Die optische Dissoziation von HgClJ ist inzwischen von WIELAND[2]) näher untersucht worden.

Die Schärfe der Spektren erweist sich als stark von der Schichtdicke der zu untersuchenden Dämpfe abhängig[3]). Eine Zunahme

Tabelle 1.

Kanten von HgClBr und HgClJ[4]).

Molekül	Nr.	Int.	Wellenlänge in ÅE	Nr.	Int.	Wellenlänge in ÅE	Nr.	Int.	Wellenlänge in ÅE
HgClBr	1	0 dd	1753,7	7	4 s	1768,7	13	10 *	1784,7
	2	1 dd	1755,2	8	7 ss	1770,0	14	6 *	1789,7
	3	1 dd	1759,0	9	4 s	1773,4	15	5 d	1793,3
	4	2 d	1760,3	10	9 ss	1774,8	16	6 d	1798,4
	5	2 dd	1763,8	11	2 d	1778,5	17	3 d	1806,8
	6	4 d	1765,2	12	10 ss	1779,7	18	1 dd	1815,4
							19	0 dd	1824,0
HgClJ[5])	1	1 dd	1755,6	7	8 ss	1770,6	13	5 **	1797,1 1798,6
	2	3 d	1763,6	8	3 d	1771,5	14	7 d	1800,9
	3	4 d	1765,2	9	10 ss	1775,9	15	4 d	1807,5
	4	1 d	1766,3	10	9 ss	1781,3	16	1 **	1812,3 1815,0
	5	1 d	1767,5	11	7 ss	1787,8			
	6	3 s	1769,1	12	1 d	1794,5	17	1 **	1835,1 1836,2

Int. = geschätzte Intensität; dd = sehr diffus; d = diffus; ss = sehr scharf; s = scharf; * = zweiteilige Kante, siehe Bemerkung bei Tabelle 4; ** = sehr breite Banden (beide Ränder sind angegeben).

[1]) K. WIELAND, ZS. f. Phys. **76**, 801, 1932 und **77**, 157, 1932.

[2]) K. WIELAND, Helv. Phys. Acta **14**, 313 und 549, 1941.

[3]) Die Dampfdrucke der 3 Mischmoleküle sind noch nicht bekannt. Aus der Lage der Siedepunkte (HgBrJ 360°, HgClBr —, HgClJ 315°) und in Analogie zu den Dampfdruckkurven der symmetrischen Hg-Halogenide kann geschlossen werden, dass die Erscheinungsdrucke der 3 Spektren unterhalb 1 mm liegen.

[4]) Bei Banden ohne Kanten ist der kurzwellige Bandenrand angegeben.

[5]) Ausser den hier zusammengestellten Banden, sind auf einigen Aufnahmen noch wenige sehr schwache, breite und undeutliche Banden oberhalb 1800 ÅE erkennbar.

von 4 cm auf 20 cm bringt in allen drei Fällen eine deutlich erkennbare Verbesserung der Schärfe der Kanten. Zum Beispiel kann beim Spektrum von HgBrJ mit 4 cm Schichtdicke die Abschattierung der Banden nicht festgestellt werden, mit 20 cm Schicht jedoch erscheinen zum Teil deutlich rot abschattierte Kanten. Inwieweit die Anwesenheit des Stickstoffs für die Schärfe der Kanten von Bedeutung ist, geht aus den Versuchen nicht hervor. Neben den im Vorhergehenden beschriebenen Diskontinua wurden verschiedene Kontinua beobachtet. Auf ihre Bedeutung soll jedoch an dieser Stelle nicht eingegangen werden, weil sich nicht leicht entscheiden lässt, wie weit sie durch Überlagerungen von Kontinua der symmetrischen Quecksilber-Halogenide gestört sind.

In den Tabellen 1 und 2 sind die ausgemessenen Bandenkanten der 3 Systeme zusammengestellt.

Tabelle 2.

Kanten von HgBrJ[1]).

Nr.	Int.	Charakter	Wellenlänge in ÅE	Wellenzahl in cm^{-1}	Nr.	Int.	Charakter	Wellenlänge in ÅE	Wellenzahl in cm^{-1}
1	0	dd	1755,7	56957	8	3	d	1783,2	56080
2	0	dd	1760,4	56805	9	1	d K	1787,1	55956
3	1	dd	1764,5	56673	10	5	d	1788,3	55919
4	1	dd	1768,8	56336	11	9	s K	1792,1	55800
5	1	dd	1773,3	56392	12	10	s K	1797,3	55639
6	1	dd	1778,4	56230	13	7	d K	1801,9	55497
7	0	dK	1782,0	56117	14	1	dd	1806,7	55350
					15	0	dd	1812,8	55163

System zwischen 1650 ÅE und 1720 ÅE. Träger: HgBrJ?

Bandenmitten:

Nr.	Int.	Charakter	Wellenlänge in ÅE	Wellenzahl in cm^{-1}	Nr.	Int.	Charakter	Wellenlänge in ÅE	Wellenzahl in cm^{-1}
1	1	dd	1658,9	60280	5	1	dd	1681,2	59481
2	1	dd	1664,1	60092	6	0	dd	1689,8	59177
3	1	dd	1669,3	59905	7	0	dd	1698,3	58882
4	1	dd	1675,1	59697	8	0	dd	1706,3	58606
					9	1	dd	1711,8	58418

Int. = geschätzte Intensität; dd = sehr diffus; d = diffus; ss = sehr scharf; s = scharf.

[1]) Bei Banden ohne Kante ist der kurzwellige Bandenrand angegeben.

§ 5. Diskussion der experimentellen Ergebnisse.

Die Schwingungen des 3-atomigen linearen unsymmetrischen Moleküls.

Legt man der Berechnung der Schwingungen eines 3-atomigen Moleküls das Valenzkraftsystem mit einem harmonischen Kraftansatz zugrunde, dann lässt sich jede beliebige Schwingung aus 3 unabhängigen Normalschwingungen zusammensetzen. Ist das Molekül linear, so resultieren 2 Valenzschwingungen ω_1 und ω_2 und eine Deformationsschwingung ω_δ (Fig. 4).

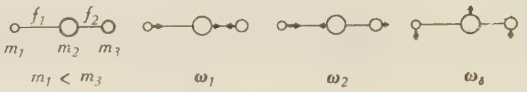

Fig. 4.
Molekülmodell und Normalschwingungen.
m_1, m_2, m_3 = Massen; f_1, f_2 = Bindungskonstanten; ω_1, ω_2, ω_δ = Frequenzen der Normalschwingungen.

Bei gegebenen Massen m und Bindungskonstanten f gelten nach LECHNER[1]) für die beiden Valenzschwingungen die Beziehungen:

$$\omega_1^2 = \frac{1}{A} \cdot \frac{1}{2}\left[\left(\frac{f_1}{\mu_{12}} + \frac{f_2}{\mu_{23}}\right) - \sqrt{\left(\frac{f_1}{\mu_{12}} - \frac{f_2}{\mu_{23}}\right)^2 + 4\,\frac{f_1 f_2}{m_2^2}}\right]; \qquad (1)$$

$$\omega_2^2 = \frac{1}{A} \cdot \frac{1}{2}\left[\left(\frac{f_1}{\mu_{12}} + \frac{f_2}{\mu_{23}}\right) + \sqrt{\left(\frac{f_1}{\mu_{12}} - \frac{f_2}{\mu_{23}}\right)^2 + 4\,\frac{f_1 f_2}{m_2^2}}\right]; \qquad (2)$$

$$A = 4\pi^2 c^2 M = 5{,}9 \cdot 10^{-2}; \quad \frac{1}{\mu_{12}} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}; \quad \frac{1}{\mu_{23}} = \frac{1}{m_2} + \frac{1}{m_3}. \qquad (3)$$

ω_1 und ω_2 = Valenzschwingungsfrequenzen in cm^{-1}; m = Masse in Atomgewichtseinheiten; f = Bindungskonstante in Dyn/cm; M = Atomgewichtseinheit in Gramm ($1{,}66 \cdot 10^{-24}$); c = Lichtgeschwindigkeit in cm/sec.

Eine Betrachtung der Verrückungen in Fig. 4 zeigt, dass im Falle der kleineren Valenzschwingung ω_1, die beiden endständigen Halogenatome im Gegentakt schwingen und im Falle der grösseren Valenzschwingung ω_2 im Gleichtakt. Die erstere wird daher im folgenden mit *Gegentaktschwingung* ω_1 und die letztere mit *Gleichtaktschwingung* ω_2 bezeichnet. Im Grenzfalle der symmetrischen Moleküle ($m_1 = m_3$ und $f_1 = f_2$) geht die Gegentaktschwingung

[1]) F. LECHNER, Wiener Ber. **141**, 2a, 291, 1932; siehe auch Zusammenstellung in K. W. F. KOHLRAUSCH: „Der Smekal-Ramaneffekt", Ergbd. p. 64, 1938.

ω_1 in die symmetrische Schwingung ω_s und die Gleichtaktschwingung ω_2 in die antisymmetrische Schwingung ω_{as} über.

Numerische Berechnung der Valenzschwingungsfrequenzen der Mischmoleküle X—Hg—Y. Um die Schwingungsfrequenzen ω_1 und ω_2 der Mischmoleküle nach Formeln (1) und (2) berechnen zu können, muss eine Voraussetzung über die Bindungskonstanten f_1 und f_2 gemacht werden. Das Valenzkraftsystem stützt sich auf die Annahme, dass die Bindungen zweier benachbarter Atome in einem mehratomigen Molekül weitgehend voneinander unabhängig sind. Die Stärke der Bindung oder die Bindungskonstante f hängt im wesentlichen nur von den beiden Nachbarn der Bindung und von der Zahl der zur Verfügung stehenden Valenzelektronen ab. Alle 3-atomigen Quecksilberhalogenide besitzen nun 16 Valenzelektronen, d. h. pro Bindung 8; man kann deshalb für das Molekül X—Hg—Y das f_1, das zur Bindung X—Hg gehört, dem Molekül X—Hg—X und das f_2, das zur Bindung Hg—Y gehört, dem Molekül Y—Hg—Y entnehmen. In Tabelle 3 sind die mit Formeln (1) und (2) berechneten Schwingungsfrequenzen ω_1 und ω_2 eingetragen. Die Bindungskonstanten f der Moleküle X—Hg—X wurden aus den symmetrischen Valenzschwingungsfrequenzen ω_s[1]) nach Formel (1) berechnet, wobei $f_1 = f_2 = f$, $m_1 = m_3$ und $\omega_1 = \omega_s$ gesetzt ist.

Tabelle 3.

Bindungskonstanten und berechnete Valenzschwingungsfrequenzen (Wellenzahlen) der Quecksilberhalogenide X—Hg—Y im Grundzustand.

Molekül $m_2 = 200{,}6$	Bindungskonstanten 10^5 Dyn/cm				Massen Atomgew.-einheiten		ber. Frequenz in cm^{-1}		beob. Frequenz in cm^{-1}	
	f_1	Bindg.	f_2	Bindg.	m_1	m_3	ω_2	ω_1	ω_2	ω_1
HgClBr	2,79	Hg–Cl	2,47	Hg–Br	35,5	79,9	403	260	(390)	270
HgBrJ	2,47	Hg–Br	1,82	Hg–J	79,9	126,9	285	179	—	195
HgClJ	2,79	Hg–Cl	1,82	Hg–J	35,5	126,9	400	192	408	204

( ) = unsicher beobachtet; — = nicht beobachtet.

Die Mischmoleküle X—Hg—Y zeichnen sich durch ihr schweres Mittelatom aus. Bei den Valenzschwingungen wird daher das Hg-Atom relativ kleine Verrückungen erfahren. Im Grenzfall eines sehr schweren Mittelatoms Me ($m_2 = \infty$) gehen die Frequenzen ω_1

[1]) Die symmetrischen Valenzschwingungsfrequenzen ω_s wurden von M. Wehrli (l. c.) an Hand der Elektronenspektren und von H. Braune und G. Engelbrecht, ZS. f. phys. Chem. B. **19**, 303, 1932, an Hand der Ramanspektren bestimmt.

und ω_2 in diejenigen der 2-atomigen Radikale —Me—X und —Me—Y über, wie aus den Formeln (1) und (2) leicht ersichtlich ist. Da die Radikale —Me—X in je 2 Molekülen auftreten, nämlich in Y—Me—X und Z—Me—X, müssen je 2 Valenzschwingungsfrequenzen von 2 verschiedenen Molekülen übereinstimmen. Im Falle der Quecksilberhalogenide ($m_2 = 200{,}6$) ist obiger Grenzfall noch gut angenähert, denn, wie aus Tabelle 3 ersichtlich ist, stimmen je 2 Valenzschwingungsfrequenzen angenähert überein (403 und 400; 285 und 260 und 179 und 192). Dabei ist zu beachten, dass die Schwingungsfrequenzen der 2-atomigen Radikale —Hg—X nicht mit denjenigen der 2-atomigen Moleküle Hg—X, die von Wieland (l. c.) untersucht sind, übereinstimmen, denn in unserem Fall stehen 8 Valenzelektronen für die Bindung Hg—X zur Verfügung, bei den 2-atomigen Molekülen jedoch 9 Elektronen. Dementsprechend stimmen auch die Bindungskonstanten nicht überein. Sie betragen für die 2-atomigen Radikale —Hg—Cl; —Hg—Br und —Hg—J 2,79; 2,47 und 1,82 für die 2-atomigen Moleküle Hg—Cl; Hg—Br und Hg—J hingegen 1,52; 1,17 und $0{,}72 \cdot 10^5$ Dyn/cm.

§ 6. Schwingungsanalysen der untersuchten Spektren.

Es sollen die im vorigen Paragraphen berechneten Schwingungsfrequenzen mit den experimentellen Resultaten verglichen werden. Die Schwingungsfrequenzen ergeben sich aus den Spektren, wenn dessen Kanten den betreffenden Schwingungsübergängen zugeordnet sind. Die beobachteten Kanten lassen sich dann in die allgemeine Kantenformel (4) für 3-atomige Moleküle einordnen. Wenn ω die in § 5 eingeführten Frequenzen, v die Quantenzahlen, ωx die Anharmonizitäten und ν_e die Elektronentermdifferenzen bedeuten, dann lautet die allgemeine Kantenformel[1]):

$$\nu = \nu_e + \omega_1'(v_1' + \tfrac{1}{2}) - \omega_1 x_1'(v_1' + \tfrac{1}{2})^2 + \omega_2'(v_2' + \tfrac{1}{2}) + \omega_\delta'(v_\delta' + 1) - \omega_1''(v_1'' + \tfrac{1}{2}) + \omega_1 x_1''(v_1'' + \tfrac{1}{2})^2 - \omega_2''(v_2'' + \tfrac{1}{2}) - \omega_\delta''(v_\delta'' + 1), \quad (4)$$

wobei sich die doppelt gestrichenen Grössen auf den Grundzustand und die einfach gestrichenen auf den angeregten Elektronenzustand beziehen.

1. HgClBr (Fig. 2).

Alle ausgemessenen und in Tabelle 4 zusammengestellten Kanten des Spektrums dieses Moleküls können tatsächlich durch die empirische Formel

$$\nu = 55875 + 156\,v' - 269\,v'' + v''^2 \quad (5)$$

dargestellt werden. Die Übereinstimmung zwischen den nach

[1]) In Formel (4) sind nur die beobachteten Anharmonizitäten angeführt.

Tabelle 4[1]).

Schwingungsanalyse von HgClBr für reine Gegentaktschwingung ω_1.
$(v_2' = v_2'' = v_\delta' = v_\delta'' = 0)$
Kanten mit ihren Quantenzahlen.

Nr.	Wellenzahl ν beobachtet in cm^{-1}	Intensität geschätzt	Quantenzahlen v_1', v_1''	ber.-beob.[2]) in cm^{-1}	Charakter
1	57022	0	9 , 1	−11	dd
2	56973	1	7 , 0	− 6	dd
3	56850	1	8 , 1	+ 5	dd
4	56808	2	6 , 0	+ 3	d
5	56696	2	7 , 1	+ 3	dd
6	56651	4	5 , 0	+ 4	d
7	56539	4	6 , 1	+ 4	s
8	56497	7	4 , 0	+ 2	ss
9	56389	4	5 , 1	− 2	s
10	56344	9	3 , 0	− 1	ss
11	56227	2	4 , 1	+ 4	d
12	56189	10	2 , 0	− 2	ss
13[3])	56033	10	1 , 0	− 2	s
14[3])	**55875**	**6**	**0 , 0**	**0**	**d**
15	55763	5	1 , 1	0	d
16	55605	6	0 , 1	+ 2	d
17	55346	3	0 , 2	− 5	d
18	55084	1	0 , 3	+ 7	dd
19	54825	0	0 , 4	+10	dd

ss = sehr scharf; s = scharf; d = diffus, kurzwellige Grenze gemessen; dd = sehr diffus, kurzwellige Grenze gemessen.

[1]) Tabelle 1 enthält die zugehörigen Wellenlängen in ÅE.

[2]) Differenz zwischen nach Formel (4) berechneten und in der 2. Kolonne ersichtlichen beobachteten Wellenzahlen.

[3]) Wie die Originalaufnahmen in Fig. 2 erkennen lassen, verschieben sich die Kanten der Banden Nr. 13 und 14 mit wachsender Temperatur gegen kurze Wellen. In den Tabellen 1 und 4 ist jeweilen der kurzwelligere Wert eingetragen. Eine solche Verschiebung haben Sponer und Teller (l. c.) theoretisch begründet. Infolge der kleinen Differenz von ω_δ' und ω_δ'' (bei den symmetrischen Molekülen ist $\omega_\delta'' - \omega_\delta'$ ca. 5 cm^{-1}) enthalten die breiten beobachteten Banden alle Kanten mit den Quantenzahlen, die zu $v_\delta'' - v_\delta' =$ Konst. gehören. Die Intensitätsverteilung in einer solchen Diagonalgruppe ist nach Sponer und Teller gegeben durch den Ausdruck $(v_\delta + 1)\, e^{-\left(\frac{h\,c\cdot v_\delta\,\omega_\delta}{kT}\right)}$ falls $v_\delta'' = v_\delta' = v_\delta$ ist. Bei niederen Temperaturen, also tiefen Drucken, misst man bei nicht völlig scharfen Kanten zwischen kurzwelligster Kante und Bandenmaximum (Bande Nr. 13, 110°). Mit der Temperatursteigerung wächst in erster Linie der Druck, dadurch werden alle Kanten intensiver, und man misst die kurzwelligste Kante (Bande Nr. 13, 130°). Die Verschiebung Bandenmaximum ÷ kurzwelligste Kante beträgt bei Nr. 13 ca. 17 cm^{-1}. Das Maximum liegt bei $v_\delta'' = v_\delta' = 4$, sodass man für die Differenz der Deformationsschwingungsfrequenzen im oberen und unteren Zustand $\omega_\delta'' - \omega_\delta' \approx 4$ cm^{-1} erhält, was mit den Werten der symmetrischen Quecksilberhalogenide in guter Übereinstimmung ist.

*

Formel (5) berechneten und den beobachteten Werten erkennt man in Tabelle 4. Es handelt sich hier um einen Spezialfall von Formel (4), indem in den beiden Elektronenzuständen je nur eine Normalschwingung angeregt ist. Dies kann folgendermassen verstanden werden: Die Spektren der symmetrischen Quecksilberhalogenide zerfallen, wie Wehrli (l. c.) gezeigt hat, und wie Herzberg und Teller[1]) theoretisch gefordert haben, in 2 Teilsysteme: 1. ein intensives Teilsystem, das Übergängen zwischen Zuständen, bei denen nur die symmetrische Valenzschwingung ω_s angeregt ist, entspricht; 2. ein schwaches Teilsystem, mit Übergängen zwischen Zuständen, bei denen auch die nichtsymmetrischen Schwingungen ω_{as} (antisymmetrisch) und ω_δ (Deformation) angeregt sind. Wenn sich also das Molekül *HgClBr* in bezug auf sein Bandensystem wie ein symmetrisches Molekül verhält, dann wird durch Formel (5) das 1. Teilsystem, das nur mit der Gegentaktschwingung ω_1 erklärt wird, darstellen; denn die Gegentaktschwingung ω_1 entspricht im symmetrischen Grenzfall ($m_1 = m_3$ und $f_1 = f_2$) der symmetrischen Valenzschwingung ω_s. Als Mass für die Unsymmetrie eines Mischmoleküls HgXY kann das Verhältnis der Massen der beiden endständigen Atome oder das Verhältnis der Bindungskonstanten genommen werden. Im Falle von HgClBr ist $m_3 : m_1 = 2{,}3$ und $f_1 : f_2 = 1{,}1$. Damit erhält man aus Formel (5) durch

Tabelle 5.

Kantenschema von HgClBr für die Gegentaktschwingung ω_1.
($v_2' = v_2'' = v_\delta' = v_\delta'' = 0$)
Geschätzte Intensitäten.

v_1' \ v_1''	0	1	2	3	4
0	6	6	3	1	0
1	10	5			
2	10				
3	9				
4	7	2			
5	4	4			
6	2	4			
7	1	2			
8		1			
9		0			

[1]) G. Herzberg und E. Teller, ZS. f. phys. Chem. B. **21**, 410, 1933.

Koeffizientenvergleich mit Formel (4) die Schwingungsfrequenzen $\omega_1'' = 270\ \mathrm{cm}^{-1}$ und $\omega_1' = 156\ \mathrm{cm}^{-1}$, und die Anharmonizität $\omega_1 x_1'' = 1$. Der Vergleich mit dem für den Grundzustand berechneten Wert $\omega_1'' = 260\ \mathrm{cm}^{-1}$ (Tab. 3) bestätigt diese Schwingungszuordnung. Aus Tabelle (5) ist das zur Gegentaktschwingung ω_1 gehörende Kantenschema ersichtlich. Die Intensitätsverteilung entspricht derjenigen des Spektrums eines 2-atomigen Moleküls. Die Lage der Intensitätsmaxima kann durch eine flache Franck-Condon-Parabel gekennzeichnet werden.

Die Gleichtaktschwingung ω_2 und die Deformationsschwingung ω_δ sind im Spektrum nicht mit Sicherheit feststellbar. Die mit 2 bezeichneten Pfeile in Fig. 2 deuten zwei schwach erkennbare Banden an, die als $\binom{000}{001}$ und $\binom{000}{002}$[1]) gedeutet werden. Damit ergibt sich im Grundzustand eine Frequenz ω_2'' von $390\ \mathrm{cm}^{-1}$ (berechneter Wert $403\ \mathrm{cm}^{-1}$). Die mit 1 gekennzeichneten Pfeile in Fig. 2 deuten Banden an, die Übergängen zwischen verschiedenen Deformationsschwingungsniveaux entsprechen. Die im unteren und oberen Zustand daraus resultierenden Frequenzen betragen etwa $40\ \mathrm{cm}^{-1}$ [2]).

2. *HgBrJ.*

Die Analyse des Bandensystems dieses Moleküls ist infolge der geringen Anzahl scharfer Kanten erschwert. Die in Tabelle 2 zusammengestellten Banden Nr. 1 bis 15 können wie folgt verstanden werden. Nr. 7, 9, 11, 12 und 13 bilden eine Folge von Übergängen $(0, v')$, wobei v' die Quantenzahl im oberen Niveau bedeutet. Damit lässt sich die Schwingungsfrequenz im oberen Zustand zu $155\ \mathrm{cm}^{-1}$ berechnen. Banden Nr. 8 und 10 entsprechen dann Übergängen $(1, v')$, daraus folgt eine Schwingungsfrequenz von $195\ \mathrm{cm}^{-1}$ im unteren Zustand. Unter Zugrundelegung dieser beiden Frequenzen lassen sich nun die übrigen Banden einordnen, Nr. 14 als Nullbande, Nr. 15 als (1,0), und Nr. 1—6 als nicht aufgelöste Diagonalgruppen, entsprechend Nr. 7 und 8 oder 9 und 10. Demnach können die Kanten durch die empirische Formel zusammengefasst werden:

$$\nu = 55350 + 155\, v' - 195\, v''. \qquad (6)$$

Auch diese Kantenformel ist ein Spezialfall von Formel (4) mit nur einer angeregten Normalschwingung pro Elektronenzustand. Die Unsymmetrie von HgBrJ ($m_3 : m_1 = 1{,}6$ und $f_1 : f_2 = 1{,}35$) ist von derselben Ordnung wie diejenige von HgClBr. Formel (6)

[1]) Diese Quantenzahlen sind in der Form $\binom{v_1'\, v_\delta'\, v_2'}{v_1''\, v_\delta''\, v_2''}$ angeordnet.

[2]) Dabei ist die für die Deformationsschwingung geltende Auswahlregel $v_\delta'' - v_\delta' = \pm 2\, n$ berücksichtigt (Formel 9).

wird deshalb auch hier das Teilsystem der Gegentaktschwingung ω_1 darstellen. Die Schwingungsfrequenzen ergeben sich damit zu $\omega_1'' = 195\ \mathrm{cm}^{-1}$ und $\omega_1' = 155\ \mathrm{cm}^{-1}$. Der Vergleich mit der für den Grundzustand berechneten Frequenz $\omega_1'' = 179\ \mathrm{cm}^{-1}$ (Tab. 3) bestätigt diese Zuordnung.

3. *HgClJ* (Fig. 3).

Dieses Molekül ist in bezug auf das Massenverhältnis der endständigen Halogenatome ($m_3 : m_1 = 3{,}6$) wie auch in bezug auf das Verhältnis der Bindungskonstanten ($f_1 : f_2 = 1{,}5$) das unsymmetrischste der 3 untersuchten Mischmoleküle. Es sind hier also, was die Spektren anbetrifft, die stärksten Abweichungen von den symmetrischen Hg-Halogeniden zu erwarten. Tatsächlich ist es nicht mehr möglich, das Spektrum von HgClJ mit nur *einer* angeregten Valenzschwingung zu verstehen. Die Gegentaktschwingung ω_1, die Gleichtaktschwingung ω_2 und Kombinationen zwischen beiden müssen herangezogen werden, um alle im Spektrum (Fig. 3) vorkommenden Kanten zu erklären.

Kanten mit reiner Gegentaktschwingung ω_1.

Im Spektrum (Fig. 3) erkennt man sofort ein dominierendes Teilsystem, dessen Bandenkanten sich durch die empirische Kantenformel:

$$\nu = 56139 + 170\, v' - 204\, v'' \qquad (7)$$

Tabelle 6.

Kantenschema von HgClJ für die Gegentaktschwingung ω_1.
($v_2' = v_2'' = v_\delta' = v_\delta'' = 0$)
Geschätzte Intensitäten.

v_1' \ v_1''	0	1	2	3	4
0	9	7	1	*	(4)
1	10	*	*	*	(7)
2	8	*			
3	4	3			
4	*	1			
5	1	*	1		
6	*	*	*		

* = verdeckte oder unsicher beobachtete Kanten; ( ) = die Grösse dieser Werte rührt von der Überlagerung durch andere Banden her, bei denen auch die ω_2-Schwingung angeregt ist.

darstellen lassen. Im Termschema (Fig. 3) sind die zugehörigen Übergangslinien dünn ausgezogen, und gestrichelt, wenn die entsprechende Kante verdeckt oder nur unsicher beobachtet ist. Die richtige Zuordnung dieses Teilsystems zur Gegentaktschwingung ω_1 wird durch die Übereinstimmung der berechneten (192 cm^{-1}) und beobachteten (204 cm^{-1}) Schwingungsfrequenzen im Grundzustand bestätigt. In Tabelle 6 erkennt man das zur Gegentaktschwingung ω_1 gehörende Kantenschema. Die Intensitätsverteilung entspricht derjenigen eines 2-atomigen Moleküls.

Kanten mit reiner Gleichtaktschwingung ω_2.

Die durch Formel (7) nicht erfassten Bandenkanten lassen sich zum Teil durch die empirische Kantenformel

$$\nu = 56139 + 390\,v' - 408\,v'' \qquad (8)$$

darstellen. Im Termschema (Fig. 3) sind die zugehörigen Übergangslinien dick ausgezogen, und strichpunktiert für verdeckte oder unsicher beobachtete Kanten. Die Zuordnung zur Gleichtaktschwingung ω_2 wird durch die Übereinstimmung der berechneten (400 cm^{-1} aus Tab. 3) und beobachteten (408 cm^{-1}) Schwingungsfrequenzen im Grundzustand sichergestellt. Im Termschema (Fig. 3) fallen sofort die verschiedenen Übergangshäufungsstellen auf. In den Spektren führen sie zu den diffusen langwelligen Banden. Die Ursache liegt in der speziellen Grösse der Schwingungsfrequenzen. Die sehr kleine Differenz $\omega_2'' - \omega_2'$ von nur 18 cm^{-1} führt im Spektrum zu nicht aufgelösten Diagonalgruppen. Ausserdem ist ω_2'' doppelt so gross wie die Gegentaktschwingungsfrequenz ω_1'', was ein Zusammenfallen von vielen Banden zur Folge hat. Das zur Gleichtaktschwingung ω_2 gehörende Kantenschema ist in Tabelle 7 ersichtlich. In der ersten Zeile $(0, v_2'')$

Tabelle 7.

Kantenschema von HgClJ für die Gleichtaktschwingung ω_2.
$(v_1' = v_1'' = v_\delta' = v_\delta'' = 0)$
Geschätzte Intensitäten.

v_2' \ v_2''	0	1	2	3	4
0	9	1	5	?	1
1	4	*	*	*	
2	*				

* = verdeckte Kanten; ? = unsicher beobachtete Kante.

ist ein deutlicher Intensitätswechsel vorhanden. Die $0 \rightarrow 2\,n$-Übergänge gehören zu stärkeren Banden als die dazwischen liegenden $0 \rightarrow 2\,n + 1$-Übergänge.

Dieses Verhalten entspricht der von Herzberg und Teller (l. c.) angegebenen, für antisymmetrische Schwingungen geltende Auswahlregel, wonach:

$$v' - v'' = \pm 2\,n, \quad n = \text{ganz}. \tag{9}$$

Dass diese Auswahlregel hier bei der Gleichtaktschwingung ω_2 noch deutlich erkennbar ist, kann verstanden werden, denn die ω_2-Schwingung entspricht im Grenzfall $m_1 = m_3$ und $f_1 = f_2$ der antisymmetrischen Valenzschwingung ω_{as} eines symmetrischen Moleküls. Die Symmetrie des Moleküls HgClJ ist also genügend, so dass sich die ω_2-Schwingung noch merkbar wie eine antisymmetrische Schwingung verhält.

Kanten mit Kombinationsschwingungen von ω_1 und ω_2.

Die mit den Kantenformeln (7) und (8) noch nicht erfassten Bandenkanten gehören zu Übergängen in deren Schwingungsniveaux beide Valenzschwingungen ω_1 und ω_2 angeregt sind. Die Übergangslinien sind im Termschema (Fig. 3) dick oder gestrichelt eingetragen.

Damit lassen sich alle beobachteten Kanten durch die folgende Formel zusammenfassen:

$$\nu = 56139 + 170\,v_1' + 390\,v_2' - 204\,v_1'' - 408\,v_2''. \tag{10}$$

Diese Formel (10) lässt sich auf die Gestalt von Formel (4) mit halben Quantenzahlen bringen, jedoch ist die Elektronentermdifferenz nicht genau bestimmbar[1]), weil die Deformationsschwingungsfrequenzen nur unsicher (siehe unten) bekannt sind. Es gilt:

$$\nu = 56165 + 170\,(v_1' + \tfrac{1}{2}) + 390\,(v_1'' + \tfrac{1}{2}) - 204\,(v_2'' + \tfrac{1}{2}) - 408\,(v_2'' + \tfrac{1}{2}). \tag{11}$$

Die Abweichungen zwischen den nach diesen Formeln (10) und (11) berechneten und den beobachteten Kanten erkennt man in den Tabellen 8 und 9. Sie sind von der durchschnittlichen Grösse $3\ \text{cm}^{-1}$. In diesen Tabellen sind die erwarteten Banden nach Quantenzahlen geordnet.

Die Deformationsschwingung ω_δ wurde nicht mit Sicherheit beobachtet. Schwach angedeutete Kanten lassen auf eine Deformationsschwingungsfrequenz von $\omega_\delta' \approx \omega_\delta'' \approx 50\ \text{cm}^{-1}$ schliessen[2]).

[1]) Der Fehler von ν_e ist gleich der Differenz von $\omega_\delta' - \omega_\delta''$ und ist von der Grösse $5\ \text{cm}^{-1}$.

[2]) Dabei ist die für die Deformationsschwingung geltende Auswahlregel $v_\delta' - v_\delta'' = \pm 2\,n$ (Formel 9) berücksichtigt.

Tabelle 8.[1])

Schwingungsanalyse von HgClJ für reine Gegentaktschwingung ω_1.
($v_2' = v_2'' = v_\delta' = v_\delta'' = 0$)

$v_1'\ v_\delta'\ v_2'$ / $v_1''\ v_\delta''\ v_2''$	Wellenzahl berechnet cm^{-1}	Wellenzahl beobachtet cm^{-1}	Nr. [2])	ber.-beob. cm^{-1}	Int.	Bemerkungen
000 / 000	**56139**	**56139**[1])	**10**	**0**	**9**	**ss**
100 / 000	56309	56309	9	0	10	ss
200 / 000	56479	56478	7	+1	8	ss
300 / 000	56649	56651	3	−2	4	d
400 / 000	56819					unsicher erkennbar
500 / 000	56989	56961	1	+28	1	dd
600 / 000	57159					unsicher erkennbar
000 / 100	55935	55935	11	0	7	ss
100 / 100	56105					verdeckt durch Nr.10
200 / 100	56275					verdeckt durch Nr. 9
300 / 100	56445	56449	8	−4	3	d
400 / 100	56615	56615	4	0	1	d
500 / 100	56785					unsicher erkennbar
600 / 100	56955					unsicher erkennbar
000 / 200	55731	55725	12	+6	1	d
100 / 200	55901					verdeckt durch Nr. 11
500 / 200	56581	56576	5	+5	1	d
600 / 200	56751					unsicher erkennbar
000 / 300	55527					als Verbreiterung von Nr. 14 erkennbar
100 / 300	55697		13[3])			nicht aufgelöst Nr. 13
000 / 400	55323	55325	15	−2	4	d
100 / 400	55493	55494	14	−1	7	d

ss = sehr scharf; s = scharf; d = diffus; kurzwellige Grenze gemessen;
dd = sehr diffus; kurwellige Grenze gemessen.

[1]) Tabelle 1 enthält die zugehörigen Wellenlängen in ÅE.
[2]) Nr. der Tabelle 1 und der Fig. 3.
[3]) Nr. 13 ist eine nichtaufgelöste Bandengruppe (Fig. 3).

Tabelle 9.[1])

Schwingungsanalyse von HgClJ für reine Gleichtaktschwingung[2]) ω_2 *und Kombinationen von* ω_1 *und* ω_2. $(v_\delta' = v_\delta'' = 0)$

$v_1'\ v_\delta'\ v_2'$ / $v_1''\ v_\delta''\ v_2''$	Wellenzahl berechnet cm^{-1}	Wellenzahl beobachtet cm^{-1}	Nr. [3])	ber.-beob. cm^{-1}	Int.	Bemerkungen
000 / 000	**56139**	**56139**	**10**	**0**	**9**	**ss**
001 / 000	56529	56526	6	+3	4	s
002 / 000	56919					unsicher erkennbar
101 / 000	56699	56702	2	−3	3	d
000 / 001	55731	55725	12	+6	1	fällt streng auf 000 / 200
001 / 001	56121					verdeckt durch Nr. 10
100 / 001	55901					verdeckt durch Nr. 11
000 / 101	55527					fällt streng auf 000 / 300
001 / 101	55917					verdeckt durch Nr. 11
100 / 101	55697					fällt streng auf 100 / 300
000 / 002	55323	55325	15	−2	5	dd
001 / 002	55713					verdeckt durch Nr. 12
100 / 002	55493	55494	14	−1	7	dd
200 / 002	55663		13[4])			nicht aufgelöst Nr. 13
000 / 102	55119	55179 / 55096	16		1	dd kurzwelliger und langw. Rand verm.
001 / 102	55509					verdeckt durch Nr. 14
100 / 102	55289					verdeckt durch Nr. 15
200 / 102	55459					verdeckt durch Nr. 14
300 / 102	55629		13[4])			nicht aufgelöst Nr. 13
000 / 003	54915					unsicher erkennbar
001 / 003	55305					verdeckt durch Nr. 15
000 / 004	54507	54490 / 54463	17		1	dd kurzwelliger und langw. Rand verm.

ss sehr scharf; s scharf; d diffus; kurzwellige Grenze gemessen; dd sehr diffus; kurzwellige Grenze gemessen.

[1]) Tabelle 1 enthält die zugehörigen Wellenlängen in ÅE.
[2]) Reine Gleichtaktschwingung ω_2 in der Tabelle fettgedruckt.
[3]) Nr. der Tabelle 1 und der Fig. 3.
[4]) Nr. 13 ist eine nichtaufgelöste Bandengruppe (Fig. 3).

Nur bei dem Molekül HgClJ können aus dem Spektrum beide Valenzschwingungsfrequenzen im unteren und oberen Elektronenzustand entnommen werden. Ausgehend von den Grössen ω_1'' und ω_2'' lassen sich nach Formeln 1 und 2 die Bindungskonstanten f_1 und f_2 von Cl—Hg—J bestimmen. Die Rechnung liefert die Werte $f_1 = 2{,}89$ und $f_2 = 2{,}06 \cdot 10^5$ Dyn/cm. Die Bindungskonstanten der zugehörigen symmetrischen Moleküle $HgCl_2$ und HgJ_2 betragen 2,79 und $1{,}82 \cdot 10^5$ Dyn/cm.

§ 7. Zusammenfassung.

Die Ergebnisse der Schwingungsanalysen sind in Tabelle 10 zusammengestellt. Zum Vergleich sind auch die Daten der symmetrischen Quecksilberhalogenide (Wehrli, l. c.) angegeben. Die Lage der Nullbanden der Bandensysteme ergibt sich aus Kolonne I; daraus lassen sich, wenn alle 6 Schwingungsfrequenzen bekannt sind, nach Formel (4) die Elektronentermdifferenzen (Kolonne II) berechnen, was nur bei den symmetrischen Hg-Halogeniden und bei HgClJ möglich ist. Kolonnen III und IV enthalten die beobachteten Schwingungsfrequenzen. Die Deformationsschwingung ω_δ konnte in keinem Fall mit Sicherheit festgestellt werden. Als Ursache kommt wohl die geringe Intensität der entsprechenden Banden in Frage. Die Banden werden tatsächlich auch mit geringerer Intensität gegenüber denjenigen der symmetrischen Moleküle erwartet, denn wenn man die Summe aller Intensitäten bei einem Elektronenübergang als konstant voraussetzt, so muss das Auftreten der 2. Valenzschwingung ω_2 bei den unsymmetrischen Molekülen auf Kosten der beiden anderen Schwingungen geschehen. Besonders muss sich dies bei der ohnehin schwachen Deformationsschwingung ω_δ (siehe Fig. 1 in Arbeit Wehrli l. c.) auswirken. Aus Kolonne V sind die von Delwaulle und François (l. c.) gefundenen Ramanfrequenzen der gelösten Mischmoleküle ersichtlich. Danach sind die Schwingungsfrequenzen in Lösung um durchschnittlich 15% kleiner als diejenigen der freien Moleküle. Es ist beachtenswert, dass gerade das im Ramaneffekt in Lösung noch nicht festgestellte Molekül HgClJ bandenspektroskopisch die vollständigsten Resultate liefert.

Die gute Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Valenzschwingungsfrequenzen (Tabellen 10 und 3) bestätigen die Gültigkeit des Valenzkraftsystems. Die beiden Bindungen der untersuchten Moleküle sind also weitgehend voneinander unabhängig, sind also nur von den beiden an der Bin-

dung beteiligten Atomen abhängig. Ausserdem wird durch obige Übereinstimmung die Linearität der unsymmetrischen Quecksilberhalogenid-Moleküle im Grundzustand bestätigt.

Alle drei Mischmoleküle besitzen 16 Valenzelektronen, gehören demnach in die von MULLIKEN[1]) in einer Arbeit über „Elektronenstruktur mehratomiger Moleküle" beschriebene Klasse. Daraus geht hervor, dass der Grundzustand und damit der untere Zustand der beobachteten Übergänge ein $^1\Sigma^+$-Term ist. Entsprechend den

Tabelle 10.

Ergebnisse der Schwingungsanalysen der Quecksilberhalogenide in cm^{-1}.

	I	II	III			IV			V	
Unsymmetr. Moleküle	Nullbande der Systeme	Elektronentermdifferenz	Schwingungsfrequenz im Grundzustand			Schwingungsfrequenz im anger. Zustand			Ramanfrequenz in *Lösung*	
			ω_1	ω_2	ω_δ	ω_1	ω_2	ω_δ	ω_1	ω_2
HgClBr	55875	—	270	(390)	(40)	156	—	(40)	232	347
HgBrJ	55350	—	195	—	—	155	—	—	168	233
HgClJ	56139	56165	204	408	(50)	170	390	(50)	—	
Symmetr. Moleküle			ω_s	ω_{as}	ω_δ	ω_s	ω_{as}	ω_δ	ω_s [3])	ω_{as}
$HgCl_2$	59014	59113	365	[423]	75	289	[335]	60	331	v
$HgBr_2$	54416	54462	229	[307]	41	194	[260]	38	205	v
HgJ_2	47882	47923	156	[235]	33	126	[190]	31	150	v

ω_1 = Gegentaktschwingungsfrequenz, geht im symmetrischen Molekül über in die symmetrische Valenzschwingungsfrequenz ω_s; ω_2 = Gleichtaktschwingungsfrequenz, geht im symmetrischen Molekül über in die antisymmetrische Valenzschwingungsfrequenz ω_{as}; ω_δ = Deformationsschwingungsfrequenz; ( ) = nur unsicher beachtete Werte; [ ] = berechnete Werte[2]); v = verboten im Ramanspektrum.

[1]) R. S. MULLIKEN, Journ. chem. Phys. **3**, 720, 1940.

[2]) Im *symmetrischen* Molekül ($m_1 = m_3$ und $f_1 = f_2$) hängen, wie aus den Formeln (1) und (2) ersichtlich ist, beide Valenzschwingungsfrequenzen von nur einer Bindungskonstanten ab. Es muss also zwischen den Frequenzen ω_s und ω_{as} eine Beziehung bestehen, die nur die Atommassen enthält. Durch Elimination von $f_1 = f_2 = f$ aus Formeln (1) und (2) ergibt sich

$$\omega_{as} = \omega_s \sqrt{\frac{m_2 + 2m}{m_2}}, \quad \text{wobei } m = m_1 = m_3.$$

Die eingeklammerten Werte [ ] sind nach dieser Formel berechnet. Bei den *unsymmetrischen* Molekülen ist man lediglich auf die experimentelle Beobachtung angewiesen.

[3]) Ramanfrequenzen nach H. BRAUNE und G. ENGELBRECHT (l. c.).

in der Arbeit von Sponer und Teller (l. c.) zusammengestellten Auswahlregeln dürfte es sich beim oberen Zustand ebenfalls um einen $^1\Sigma^+$-Term handeln.

§ 9. Elektronenbandenspektren von anderen 3-atomigen linear-unsymmetrischen Molekülen.

Unter den Molekülen dieser Gruppe sind bisher nur bei *COS*, *NNO* und *HCN* diskontinuierliche Spektren festgestellt worden[1]). Alle drei Moleküle sind im Grundzustand an Hand von Ultrarot- und Raman-Messungen bekannt[2]). Von besonderem Interesse ist das Molekül *COS*, denn es verhält sich in mancher Beziehung wie die Mischmoleküle HgXY. Beide endständigen Atome von OCS, O und S gehören zur selben Gruppe des periodischen Systems, so dass alle drei Moleküle CS_2, CO_2 und COS gleichviel Valenzelektronen besitzen und zwar 16 wie die Moleküle HgXY. Beide symmetrischen Moleküle CO_2 und CS_2 sind im Grundzustand linear und besitzen im Schumanngebiet diskontinuierliche Spektren. Price und Simpson[3]) haben das Elektronenbandenspektrum von COS im Schumanngebiet untersucht. Es liegt zwischen 1600 und 1100 ÅE und kann in 4 Gebiete eingeteilt werden. Die Verfasser finden in allen Systemen Schwingungsfrequenzen von 760 cm^{-1} bis 710 cm^{-1}, die sie der Gegentaktschwingung ω_1' im oberen Zustand zuordnen. Die bekannte Gleichtaktschwingungsfrequenz ω_2'' wurde von Price und Simpson nicht festgestellt. Dies stimmt mit den im Vorherigen geschilderten Ergebnissen überein, denn die Unsymmetrie von O—C—S ($m_3 : m_1 = 2$; $f_1 : f_2 = 1{,}8$)[4]) ist von der gleichen Grösse wie diejenige von HgClBr oder HgBrJ; man erwartet deshalb im Spektrum nur die Gegentaktschwingung ω_1. Bei den Molekülen NNO und HCN sind die Verhältnisse komplizierter. Die zugehörigen symmetrischen Moleküle besitzen ungleich viele Valenzelektronen und sind entweder nicht bekannt oder gewinkelt. *NNO* besitzt im Schumanngebiet mehrere diskontinuierliche Spektren. Eine ausführliche Untersuchung wurde von Duncan[5]) veröffentlicht. Das langwelligste Diskontinuum ist von Sponer und Teller (l. c.) näher diskutiert worden. Die vorkommende Differenz von 621 cm^{-1} kann dabei

[1]) H. Sponer und E. Teller (l. c.).

[2]) H. Sponer, Molekülspektren und ihre Anwendung auf chemische Probleme. Vol. I, 1936.

[3]) W. C. Price und D. M. Simpson, Proc. Roy. Soc. London A **169**, 501, 1938.

[4]) $\omega_1 = 859$ cm^{-1}; $\omega_2 = 2079$ cm^{-1}; aus Formeln (1) und (2) folgen $f_1 = 14{,}2$ und $f_2 = 8{,}0 \cdot 10^5$ Dyn/cm.

[5]) A. B. F. Duncan, Journ. Chem. Phys. **4**, 638, 1936.

analog wie bei den Molekülen HgXY als Gegentaktschwingungsfrequenz im oberen Zustand gedeutet werden. Da aber die Nullbande des Systems nicht bekannt ist, kann diese Deutung nicht als vollständig gesichert gelten. *HCN* war Gegenstand verschiedener Untersuchungen. Price[1]) beschreibt ein diskretes Bandensystem im Gebiet 1450—1000 ÅE. Er stellt eine Formel mit nur einer Grundfrequenz auf, ohne jedoch eine Zuordnung zu ω_1 bzw. ω_2 vornehmen zu können. Hilgendorff[2]) gibt ein System zwischen 2000 und 1790 ÅE an, welches bei 170 mm Druck gut ausgebildet ist. Eine Analyse dieses Systems ist noch nicht versucht worden.

Zum Schluss ist es mir eine angenehme Pflicht, dem Vorsteher der Physikalischen Anstalt Herrn Prof. Dr. A. Hagenbach für sein stets förderndes Interesse und die Überlassung von wertvollen Apparaturen, sowie Herrn Prof. Dr. M. Wehrli, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit entstanden ist, meinen herzlichen Dank auszusprechen. Auch den Herren Prof. Dr. M. Miescher und P. D. Dr. M. Fierz schulde ich für zahlreiche nützliche Hinweise besten Dank.

Basel, Physikalische Anstalt der Universität.

[1]) W. C. Price, Phys. Rev. **46**, 529, 1934.
[2]) H. J. Hilgendorff, ZS. f. Phys. **95**, 781, 1935.

Curriculum vitae.

Am 19. Januar 1918 wurde ich, Paul Heinrich Müller, als Sohn des Jakob Müller, Beamter, und der Rosa geb. Füllemann in meiner Heimatstadt Basel geboren, wo meine Eltern heute noch leben.

Ich besuchte die Basler öffentlichen Schulen und beendigte meine Schulzeit 1936 im mathematisch-naturwissenschaftlichen Gymnasium mit der Maturität Typus C. Seit dem Sommersemester 1936 studiere ich an der Universität Basel. Im Verlaufe meines mehrmals durch Militärdienst unterbrochenen Studiums bestand ich die Teilexamina in den Fächern Geographie, theoretische Physik und Mathematik. Seit dem Februar 1941 bin ich Assistent an der physikalischen Anstalt der Universität.

Im Winter 1939 begann ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. M. Wehrli die Vorarbeiten zu der vorliegenden Dissertation.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Proff. und Drs.:

P. Buchner, A. Buxtorf, F. Fichter, M. Fierz, R. Flatt, A. Hagenbach, F. Jaeger, W. Kuhn, W. Matthies, E. Miescher, A. Ostrowski, O. Spiess, P. Vosseler, M. Wehrli, H. Zickendraht.